



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願

(¥ 2,000)

昭和 4 8 年 7 月 1 9 日

特許庁長官 三宅 幸 夫 殿

- 1 発 明 の 名 称
重 合 体 組 成 物
- 2 発 明 者
堺市浜寺南町 2 丁 1 4 0 番 1
沢 田 秀 雄 (外 2 名)
- 3 特 許 出 願 人
大阪府堺市鉄砲町 1 番 地
(290) ダ イ セ ル 株 式 会 社 (外 1 名)
代 表 者 昌 忠
- 4 代 理 人
東京都中央区日本橋横山町 1 の 3 中井ビル
(6389) 弁 理 士 古 谷 肇 (外 1 名)
- 5 添 附 書 類 の 目 録
(1) 明 細 書 1 通
(2) 図 面
(3) 委 任 状
(4) 願 書 副 本

⑪ 特開昭 50 - 30949

⑬ 公開日 昭 50. (1975) 3. 27

⑫ 特願昭 48 - 81164

⑫ 出願日 昭 48. (1973) 7. 19

審査請求 未請求 (全 7 頁)

庁内整理番号

7188 45

66P2 48

⑤ 日本分類

250D18

250A112

⑤ Int. Cl²

C08L 59/00

明 細 書

- 1 発 明 の 名 称
重 合 体 組 成 物
- 2 特 許 請 求 の 範 囲
メルトインデックスの異なる二成分のポリオキシメチレン重合体の混合物であつて、高メルトインデックス成分が全体の 20 ~ 80 重量%で、且つ高メルトインデックス成分(低分子量成分)のメルトインデックスを低メルトインデックス成分(高分子量成分)のメルトインデックスで除した値を 15 以上に調節して成ることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。
- 3 発 明 の 詳 細 な 説 明
本発明は改善された流動性を有するアセタール樹脂組成物に関する。
更に詳しくは、平均分子量(メルトインデックス)の異なるポリオキシメチレンを混合することにより、両者の中間の平均分子量を持ち、何れの原料よりも熔融粘度の荷重依存性の大きいポリオキシメチレン組成物に関するものである。

る。

ポリオキシメチレンはホルムアルデヒド、トリオキサン、テトラオキサン等の単独重合或いはビニル化合物、環状エーテル等との共重合によつて得られ、成形用樹脂、フィルム、糸等の素材として広く用いられている。

プラスチックの加工性がその熔融粘度に關係することは周知であり、市販のポリアセタール樹脂もその要求される熔融粘度に応じて多数のグレードが用意されている。

一般にポリアセタール樹脂の熔融粘度の指標としてはメルトインデックスが用いられている。これは ASTM-D-1238 条件 B に準じ 190℃において 2160 kg の荷重で測定した値である。又、プラスチックの熔融粘度は荷重に依存する。ASTM-D-1238 条件 B に準じ、荷重 21600 kg で測定したメルトインデックスを通常の条件 B でのメルトインデックスで除した値を $10^4/X$ で表わし、これを熔融粘度の荷重依存性の指標とすると、通常のポリアセタール樹脂は、重合方法、

安定化方法等によつて若干の差はあるが、 $10X/X$ の値が20前後である。通常の成形用としてはこの程度で特に問題はない。

しかし、この粘度の荷重依存性は、特に押し出し、ブロー成形性に大きく影響する。押し出し等ではダイを出た樹脂がその後もダイの形状を保つことが要求され、そのため高粘度のグレードが好ましく、又、押し出し機中では可塑化の容易さ、押し出しの容易さの点から低粘度であることが望まれる。しかし、通常は押し出しの不利を承知の上で高粘度品を用いている。

従つて、押し出し機中では低粘度でしかもダイを出た後に高粘度になるものができれば理想的である。この要求を満足する性質が粘度荷重依存性である。この荷重依存性が高ければ、押し出し機中では高圧力のため低粘度となり、ダイを出た後は低圧力になるため高粘度となり成型品の形状を保つことができる。

而して、従来ポリアセタールの粘度の荷重依存性を高めるために、ポリアセタールを三次元

又、主鎖と架橋部の結合力に差があるため、安定化、押し出し、成形等による熱的、化学的作用によつて架橋結合が切れ、 $10X/X$ の低下を起す。その他、第三成分の添加に起因する原料費、未反応回収費等の増大をきたす等の欠点がある。

以上の理由により、現在のところ荷重依存性を高めたグレードは非常に高粘度の共重合タイプのグレードのみが市販されている。

しかし、特に薄肉チューブの押し出し等では押し出し時はより低粘度となるグレードが要求されるが、これを満足するものはなく、荷重依存性には不満があるにもかかわらず標準の射出成形用グレードを使用せざるを得ない現状にある。

従つて、低粘度グレードにも単独重合体にも適用できる品質の安定した高荷重依存性のポリアセタール樹脂が開発されれば、その経済的効果は非常に大きいものがある。これが、より優れた $10X/X$ の増大法の開発が望まれるゆえんである。

本発明者等はこの問題の解決のため鋭意研究

特開 昭50-30949 (2)
化する方法が提案されている。例えば特公昭42-3955号、特公昭43-26871号、特公昭44-6277号或は特公昭44-6278号公報等ではトリオキサンの共重合において、少量の二官能性化合物を第三成分として加えることによつて弱く架橋することが提案されている。

しかし、これらの方法は以下に述べる欠点を有し、未だ満足できるものではない。即ち、最大の欠点は単独重合体の $10X/X$ を増大させることは不可能であること、共重合体に適用しても共重合成分の増加に基づく融点の低下は避けられないこと、又架橋に基づく引張伸度の低下も避けられないことである。次に品質管理の困難さである。即ち、成形用原料としては、メルトインデックス $10X/X$ が一定していることが不可欠であるが、これらが重合条件、原料品質の値かの変動によつても独立に変化するため、この変数を同時に制御することは非常に困難となる。

の結果、問題の解決に分子量分布と熔融粘度の圧力依存性の関係が応用できることを発見し本発明にいたつた。

本発明はメルトインデックスの異なる二成分のポリオキシメチレン重合体の混合物であつて、高メルトインデックス成分が全体の20~80重量%で、且つ高メルトインデックス成分（低分子量成分）のメルトインデックスを低メルトインデックス成分（高分子量成分）のメルトインデックスで除した値を15以上に調節して成ることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物を提供するもので、斯る本発明の組成物はより高い荷重依存性を有する。

而かも本発明のポリアセタール樹脂は、より高い $10X/X$ を有するだけでなく特公昭42-3955号、特公昭43-26871号、特公昭44-6277号、特公昭44-6288号各公報等で提案されている架橋タイプ並みの押し出し、吹込成形性を有している。

又、射出成形においても一般のポリアセタール

ル樹脂に比べてゲート廻りの表面状態も改善されているという利点を有するだけでなく上記架橋タイプのように引張伸度及び衝撃強度の低下をきたすことがないという利点をも有している。

本発明に係る混合物のメルトインデックスは、通常の方法により表示することができる。即ちメルトインデックスの逆数と還元粘度は両対数グラフで直線関係にあり、又混合物の還元粘度は原料粘度の平均として計算できる。又第2図に示す如く実測した混合物のメルトインデックスの変化カーブの点からも表示することができる。

混合物の $10X/X$ は、混合物を形成する両原料の混合比及び両原料の粘度に関係する。

即ち、両原料の粘度差が大きい程 $10X/X$ は大きくなり、又、両原料の混合比が近づく程 $10X/X$ は大きくなる。この関係は第1図に示すようなカーブとなり、これを用いて混合物の $10X/X$ を推定することができる。

従つて、第1図に示す如く、種々の二成分混

合系における混合組成比と $10X/X$ との関係グラフ及び第2図に示す如く種々の二成分混合系における混合組成比と混合組成比と混合物のメルトインデックスとの関係グラフを作成しておけば、実際希望するメルトインデックス及び $10X/X$ を有する混合系は、第1図から先ず希望する $10X/X$ をもつ任意の混合系を見つけ、その中から、第2図により希望するメルトインデックスに合致する混合系を見つける方法で求めることができる。

尚、第1図及び第2図は数例の混合系について示したのみであるが、両原料(二成分)を変えることにより無限のカーブが得られることは言うまでもない。

尚、第1図に於ける1~5の曲線として表わされる二成分系の各成分のメルトインデックスの値は次の通りである。

高分子量成分 MIX 低分子量成分 MIX

1	2.36	25.2
2	1.51	25.2
3	1.00	49.4
4	2.36	約300
5	2.36	約12000

勿論、原料粘度及び混合比を求める方法は、上記に限らず通常の数学的手法が適用できる。

本発明組成物は、両原料のメルトインデックス及び配合比には本質的には制限されないが、後記する実施例及び比較例に示す如く、配合比に大きな片寄りがあれば充分な $10X/X$ の増大効果は見られず、又両原料のメルトインデックスの差が小さいと充分な効果を上げることはできない。更に又、実施例に示したように $10X/X$ がある程度以上でないとき実際の成形に際しても効果は少ない。

従つて以上の観点より本発明に於ける高メルトインデックス成分(低分子量成分)の配合量は、全体の20~80%、好ましくは30~

70%、両成分のメルトインデックスは、高メルトインデックス成分が低メルトインデックス成分の1.5倍以上、好ましくは2.0倍以上が要求される。

尚、用いられる上記低分子量成分は、熱安定性、機械的性質の見地より、メルトインデックスで50以下のものが望ましい。

又、本発明の目的を変えることなく本発明の範囲内において多くの変法が可能である。例えば $10X/X$ の大きな上昇を必要としない場合、更に中間の平均分子量の第三成分を加えることができる。同様に必要に応じて異なる平均分子量の多成分を混合することもできる。又要すれば多元共重合体を加えることもできる。更に通常のポリアセタール樹脂同様、必要に応じ顔料、強化充填剤、他樹脂との混合等の変性を行なうことも可能である。

又、本発明の実施において原料ポリオキシメチレンの混合時期は特に限定されない。

即ち、重合後安定化後、最終ペレット或いは

最終フレークの段階においても可能である。しかし、極高分子量ポリオキシメチレン或いは極低分子量ポリオキシメチレンの取扱いの容易さから、重合後或いは安定化後が好ましい。

本発明において用いられるポリオキシメチレンは特に制限はなく、公知のホルムアルデヒド、トリオキサン等の単独重合体、環状エーテル等との共重合体全てに適用される。

又、高メルトリンデックス成分と低メルトリンデックス成分とから成る本発明の混合系は、同種の単独重合体若しくは共重合体のみならず、異種の単独重合体若しくは共重合体を混合して形成してもよく、その組合せは目的に応じ適宜選択される。

例えば、特に $10 X/X$ と共に特定の融点、弾性率等の性質が要求される場合は異種原料を混合するのが良い。

又、この混合系に、それから成型される最終製品が実用的であるように、安定化処理、安定剤の添加がなされるのは通常の樹脂組成物と同

様である。

叙上の如く、本発明は、従来 $10 X/X$ の向上が不可能であつた単独重合体の $10 X/X$ を可能とし、又共重合体についても従来手段に比して一層効果的に $10 X/X$ の向上を可能としたものであり、本発明の組成物によれば、成型に際して制御を要するのは原料の粘度と配合比のみであるから、品質的にも安定した製品を得ることができ、又加工による変質も少なく、高価な原料も不要であり、その経済的效果は非常に大きい。

尚、ポリオキシメチレンの混合による改質に関しては、特公昭45-35188号公報が知られている。しかし乍ら、この方法は、後記する実施例に見られる如く、極く僅かの低分子量ポリオキシメチレンを混合しているに過ぎず、より多量に混合することによつて初めて著しい $10 X/X$ の増大効果が見られるという事実に基づく本発明とは根本的に異なる技術である。従つて当然のことながら上記公報明細書においては著

しい $10 X/X$ の向上に関しては何らふれられていない。

次に本発明の実施例を示す。

実施例及び比較例で試料として供したポリオキシメチレン重合体(A~D)について説明すると次の通りである。即ち、A~Lで示すポリオキシメチレン共重合体(アセタールコポリマー)は、市販品ジユラコンM25、M90、M270、及びその主鎖中にエチレンオキシド単量体単位を2重量%含んでいるトリオキサン-エチレンオキシド共重合体である。これらは特公昭36-14640号公報並びに特公昭44-29266号公報に記載されている方法に準拠してつくられる。又、M~Oで示す末端アセチル化ポリオキシメチレン単独重合体(アセタールホモポリマー)は市販品デルリン100、デルリン900、並びにトリオキサンの単独重合体を特公昭33-6099号公報に記載されている方法に準拠して末端アセチル化処理したものである。次の表-1にこれらのポリオキシメチレン重合体(A~

O)の還元粘度、メルトリンデックスの値を列記した。

尚、還元粘度は60℃において2%のα-ピネンを含むするp-クロロフェノール中0.5%で測定したものである。又、メルトリンデックスはASTM-D-1238条件Bに準じ測定し、荷重2160kgにおけるメルトリンデックスをMI_x又荷重21600kgにおけるメルトリンデックスをMI_{10x}で表示した。

ポリオキシメチレン 重合体	還元粘度	MI _x (g/10min)	MI _{10x} (g/10min)	製造方法
A	4.40	0.21	18.0	特公昭44-29266号に準拠
B	2.91	1.00	17.7	特公昭36-14640号に準拠
C	2.65	1.51	18.2	"
D	2.53	1.80	18.1	"
E	2.32	2.36	18.4	市販品ジュラコン M25
F	1.65	9.17	17.8	市販品ジュラコン M90
G	1.27	25.2	18.2	市販品ジュラコン M270
H	1.10	49.4	19.6	特公昭36-14640号に準拠
I	0.69	約 300 *	— **	"
J	0.46	約 1500 *	— **	"
K	0.27	約 12000 *	— **	"
L	0.07	—	— **	"
M	2.44	1.71	17.0	市販品デルリン 100
N	1.18	20.9	19.5	市販品デルリン 900
O	0.67	約 200 *	— **	トリオキサン単独重合体を 特公昭33-6099号の方法に 準拠して末端アセチル処理

* MI_x が極めて大きいため測定不可能、還元粘度より換算。** MI_{10x} が極めて大きいため測定不可能。

実施例 1 ~ 13

MI_x の異なる二種以上のポリオキシメチレン共重合体を表-2に示す割合に混合し、190~210℃で押出ペレット化した。これらのペレットのMI_x 及びMI_{10x} 並びに10X/Xを測定したところ表-2に示される如き結果を得た。

何れの場合においても市販品に比べて極めて大きい10X/Xをもつポリアセタール樹脂が得られた。

表 - 2

実施例 No.	混 合 組 成		混合物の熔融流動性		
	原料ポリオキシメチレン	重量組成比	MI _x (g/10min)	MI _{10x} (g/10min)	10X/X
1	A	67	10.2	982	96.3
	J	33			
2	D	60	6.92	286	41.3
	J	40			
3	E	55	13.7	562	41.0
	K	45			
4	B	50	13.8	500	36.2
	J	50			
5	A	20	6.00	270	31.5
	G	80			
6	D	33.3	6.48	217	33.5
	F	33.3			
	J	33.3			
7	M	50	19.6	1084	55.3
	O	50			
8	B	70	2.14	54.6	25.5
	H	30			
9	B	50	4.80	147	30.6
	H	50			
10	B	30	11.8	320	27.1
	H	70			
11	C	70	3.29	79.0	24.0
	G	30			
12	C	50	5.16	129	25.0
	G	50			
13	C	30	8.78	212	24.1
	G	70			

比較例 1 ~ 4

市販ポリアセター樹脂の熔融流動性を測定したところ表-3に示す如き結果を得た。何れの場合においても熔融粘度の荷重依存性は実施例で示したポリアセター樹脂よりも極めて小さかつた。

表 - 3

比較例市販ポリアセター樹脂	樹脂	熔融流動性		
		MI _x (g/10min)	MI _{10x} (g/10min)	10 ^x /x
1	ジュラコン M 25	2.36	43.4	18.4
2	ジュラコン M 270	25.2	45.9	18.2
3	デルリン 100	1.71	29.1	17.0
4	デルリン 900	20.9	408	19.5

比較例 5

実施例 1 ~ 13 と同一方法にて市販品ジュラコン M 270 を表-4 の如く混合し、10^x/x を測定したところ各原料ポリアセター樹脂の 10^x/x と殆んど変らなかつた。

表 - 4 特開 昭50-30949(6)

比較例	原料 ポリオキシメチレン	成分 重量比	混合物の熔融流動性		
			MI _x (g/10min)	MI _{10x} (g/10min)	10 ^x /x
5の1	ジュラコン M 25	100	2.36	43.4	18.4
	ジュラコン M 25	70	4.18	84.0	20.1
	ジュラコン M 270	30			
5の2	ジュラコン M 25	50	6.63	135	20.4
	ジュラコン M 270	50			
5の3	ジュラコン M 25	30	9.66	196	20.3
	ジュラコン M 270	70			
	ジュラコン M 270	100	25.2	459	18.2

比較例 6

MI_x が 2.36 の市販品ジュラコン M 25 に還元粘度 0.07 dl/g のポリオキシメチレン共重合体をジュラコン M 25 に対して 5.0 重量% と 10.0 重量% を混合し、実施例 1 ~ 13 と同様に 10^x/x を測定したところ、各々 18.9 と 20.3 の値を得た。低分子量成分の少量混合では実施例に見られるような 10^x/x の大きな向上はなかつた。

実施例 14

実施例 8、9、11 及び比較例 5 の 1 の混合ポリアセター樹脂並びに市販品ジュラコン M 25 及びジュラコン U-10 (架橋タイプアセターコポリマー) 各樹脂を以下に示す条件でブロー成形にて外径 79 mm × 高さ 162 mm の瓶を作成し、成形品の底部より 80 mm (X 点) と 40 mm (Y 点) の部分の厚さと、Y/X により表示される厚さの均一性を測定し、表-5 に示すような結果を得た。

押出機	フルフライト型スクリー
ブロー部	調整リング/マンドレル=36mm/30mm
樹脂温度	180℃
金型温度	55℃
スクリーン回転数	60 rpm
吹込圧	5 kg/cm ²

表 - 5

試料 ポリアセター樹脂					
試料の種類	低分子量成分 MI _x	混合物中の低分子量成分の含量 (wt%)	MI _x	10 ^x /x	成形品の厚さの均一性 Y/X
	高分子量成分 MI _x				
実施例 8 のベレット	49.4	30	2.14	25.5	1.18
実施例 9 のベレット	25.2	50	4.80	30.6	1.21
実施例 11 のベレット	16.7	30	3.29	24.0	1.52
比較例 5 の 1 のベレット	10.7	30	4.18	20.1	2.47
市販品ジュラコン M 25	—	—	2.36	18.4	2.15
市販品ジュラコン U-10	—	—	1.00	40.1	1.10

実施例 15

実施例 4、5、13 及び比較例 5 の 3 で用いた混合ポリアセター樹脂を樹脂温度 190℃、金型温度 60℃、射出圧 650 kg/cm²、成形サイクル 40 秒 (射出 10 秒、冷却 20 秒、中間 10 秒) で ASTM-D-638 に準拠するダンベルを射

出し、成形品表面の状態（ザラツキ）を観察したところ表-6に示すような結果を得た。

表 - 6

試料 ポリアセタール樹脂					表面状態
試料の種類	低分子量成分 M_{1x} 高分子量成分 M_{2x}	混合物中の低分子量成分の含量	M_{1x}	$10^3/x$	
実施例4のペレット	約 127	5.0 wt%	13.8	36.2	○
実施例5のペレット	120	8.0	6.00	31.5	○
実施例13のペレット	16.7	7.0	8.78	24.1	△
比較例5の3のペレット	10.7	7.0	9.66	20.3	×

* ○ : ザラツキなし

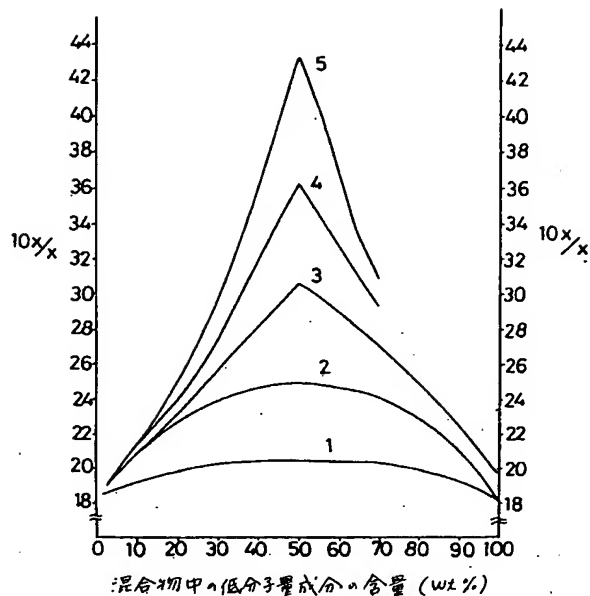
△ : ザラツキ殆んどなし

× : ザラツキあり

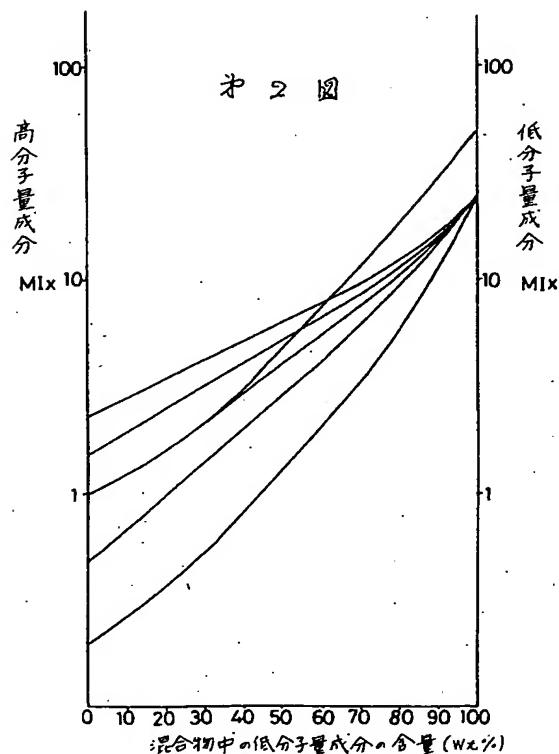
4 図面の簡単な説明

第1図は種々の二成分混合系に於ける混合組成比と $10^3/x$ との関係を示すグラフ、第2図は種々の二成分混合系における混合組成比とそのメルトインデックスとの関係グラフである。

第1図



第2図



6 前記以外の発明者、特許出願人及び代理人

(1) 発明者

富士市宮下324番地

駒 沢 啓 泰

同 所

中 井 雅 和

(2) 特許出願人

大阪市東区瓦町参丁目八番地

ポリプラスチックス株式会社

代表者 横 内 八 郎

(3) 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3 中井ビル

(7653) 弁理士 羽 島 修

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.